

(2)

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES  
PATENTAMT⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3904468 A1

⑯ Int. Cl. 5:

C08F 210/06

C 08 F 4/62

C 08 F 4/58

// (C08F 210/06,  
210:02,210:08,  
210:14) C08F 4/64,  
4/68,4/69

- ⑯ Aktenzeichen: P 39 04 468.8  
 ⑯ Anmeldetag: 15. 2. 89  
 ⑯ Offenlegungstag: 16. 8. 90

⑯ Anmelder:

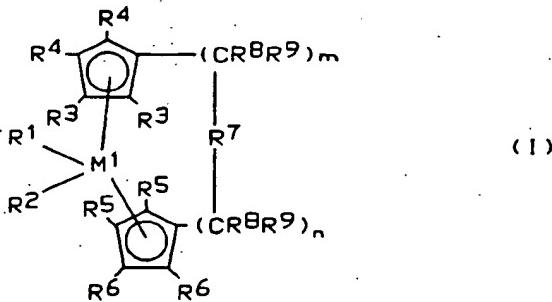
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:

Winter, Andreas, Dr.; Dollé, Volker, Dr., 6233  
 Kelkheim, DE; Rohrmann, Jürgen, Dr., 6237  
 Liederbach, DE; Antberg, Martin, Dr., 6238 Hofheim,  
 DE; Böhm, Ludwig, Dr., 6234 Hattersheim, DE;  
 Spaleck, Walter, Dr., 6237 Liederbach, DE

## ⑯ Polypropylenwachs und Verfahren zu seiner Herstellung

Polypropylenwachs und Verfahren zu seiner Herstellung.  
 Durch Copolymerisation von Propylen mit geringen Mengen  
 anderer Olefine in Gegenwart eines Katalysators, bestehend  
 aus einem Metallocen der Formel I



und einem Aluminoxan, erhält man Polyolefinwachse in hoher Ausbeute. Diese Wachse fallen als kompakte kugelförmige Teilchen mit enger Korngrößenverteilung und hoher Schüttdichte an. Außerdem sind die physikalischen Daten dieser Wachse, wie beispielsweise Härte, Schmelzpunkt, Schmelzviskosität etc., in weiten Grenzen variabel.

Die Polymerketten zeichnen sich durch einen gleichartigen und einheitlichen Aufbau aus, wobei die Comonomereinheiten überwiegend einzeln zwischen Polypropylenblöcken angeordnet sind.

DE 3904468 A1

DE 3904468 A1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Polypropylenwachs, dessen Polymerketten von hoher Einheitlichkeit bezüglich Kettenlänge und Kettenaufbau sind.

5 Die Herstellung von isotaktischen Polyolefinwachsen (Isotakt. Index 80 bis 85%, Schmelzenthalpie 63 J/g, Mischungen aus ataktischen und isotaktischen Polyolefinketten) mittels Trägerkatalysator, Cokatalysator und Stereoregulator bei Temperaturen von über 95°C ist bekannt (vgl. DE-A 31 48 229). Als Molmassenregler müssen große Mengen Wasserstoff eingesetzt werden.

10 Ferner ist auch ein MgCl<sub>2</sub>-Trägerkontakt bekannt, der zu kristallinen PP-Wachsen mit enger Molmassenverteilung führt (vgl. JP 59/206 409). Auch dieser Katalysator weist die typischen Nachteile von Katalysatorsystemen auf, die für die Herstellung hochmolekularer Polyolefine entwickelt wurden und somit bei der Herstellung niedermolekularer Polyolefine eine geringe Aktivität besitzen. Ferner ist auch hier im Wachsprodukt eine unerwünschte Mischung aus isotaktischen und ataktischen Ketten vorhanden.

15 Weiterhin sind wachsartige statistische Ethyl-Copolymere mit einem α-Olefinanteil von 1–15 mol-% bekannt, welche unter Verwendung eines Katalysatorsystems auf Basis Zirkonhydrid-Metallocen/Aluminoxan hergestellt werden (vgl. JP 62/129 303). Solche Metallocene eignen sich jedoch nicht zur Erzeugung von isotaktischen Polypropylen; außerdem ist ihre Aktivität bei der Propylen-Polymerisation sehr gering.

20 Bedingt durch die geringen Katalysatoraktivitäten unter den notwendigen Reaktionsbedingungen werden in den Polymerwachsen relativ hohe Chlorgehalte von teilweise über 1000 ppm gefunden, sofern die Katalysatorrückstände nicht durch eine aufwendige spezielle Nachbehandlung entfernt werden.

25 Es ist auch die Verwendung von Metallocen/Aluminoxan Katalysatorsystemen für die Herstellung hochisotaktischer 1-Olefinpolymerwaches vorgeschlagen worden (vgl. DE 37 43 321).

Die Nachteile der vorstehend beschriebener Verfahren konnten mit diesem Katalysator überwunden werden, die hohe Isotaktizität der Produkte führte jedoch zu einer extrem hohen Härte der Wachse, was für eine Reihe 25 von Wachsanwendungen unerwünscht ist.

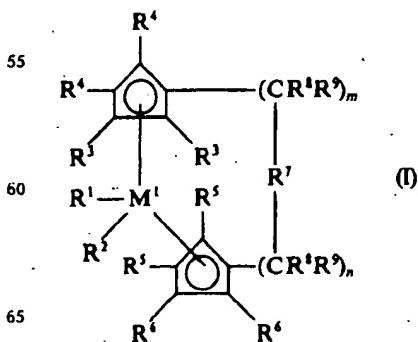
30 Eine prinzipielle Möglichkeit zur Reduzierung der Härte besteht in nachträglichem Zumischen von ataktischem Poly-1-Olefinwachs. Abgesehen von den großtechnisch nicht vertretbaren unwirtschaftlich hohen Kosten, führt dieses Zumischen zu uneinheitlichen und klebrigen Produkten.

35 Es besteht somit die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, mit welchem unter Verwendung von Metallocen/Aluminoxan-Katalysatoren Polyolefinwachse mit niedrigerer Härte hergestellt werden können.

40 Es wurde gefunden, daß die Aufgabe durch Copolymerisation von Propylen mit anderen Oleinen in Gegenwart bestimmter Metallocen-Katalysatoren gelöst werden kann.

45 Die Erfindung betrifft somit ein Polypropylenwachs, bestehend aus 80 bis 99,75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, Propyleneinheiten und 0,25 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Einheiten, die sich von Ethylen oder einem Olefin mit mindestens 4 C-Atomen der Formel R<sup>15</sup>—CH=CH—R<sup>16</sup> ableiten, worin R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen bedeuten oder R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring mit 4 bis 28 C-Atomen bilden, mit einer Molmasse M<sub>w</sub> von 1000 bis 50 000 g/mol, einer Polydispersität M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> von 1,8 bis 5,0, einer Viskositätszahl von 2 bis 60 cm<sup>3</sup>/g, einem Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, einer Schmelzenthalpie ΔH kleiner 100 J/g, einem Tropfpunkt von 60 bis 160°C, einer Schmelzviskosität bei 170°C von 100 bis 20 000 mPa · s und einer regelmäßigen Verteilung der Comonomereinheiten in der Polymerkette, wobei die mittlere Blocklänge n kleiner als 1,25 ist.

50 Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Polypropylenwachses gemäß Anspruch 1 durch Polymerisation von 70 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, Propylen und 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines Vertreters der Gruppe Ethylen und Olefine mit mindestens 4 C-Atomen der Formel R<sup>15</sup>—CH=CH—R<sup>16</sup>, worin R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von -60°C bis 100°C, bei einem Druck von 0,5 bis 120 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart von Wasserstoff als Molmassenregler und eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen und einem Aluminoxan besteht, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoffpartialdruck 0,05 bis 50 bar und das Molverhältnis Olefin zu Wasserstoff 3 bis 3000 : 1 beträgt und daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I



ist, worin

M<sup>1</sup> ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylgruppe, einen —NR<sub>2</sub><sup>10</sup>-, —SR<sup>10</sup>-, —OSiR<sub>3</sub><sup>10</sup>-, SiR<sub>3</sub><sup>10</sup>-Rest bedeuten, worin R<sup>10</sup>, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylgruppe oder im Falle von Si oder P enthaltenden Resten auch ein Halogenatom ist, oder je zwei benachbarte Reste R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> oder R<sup>6</sup> mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

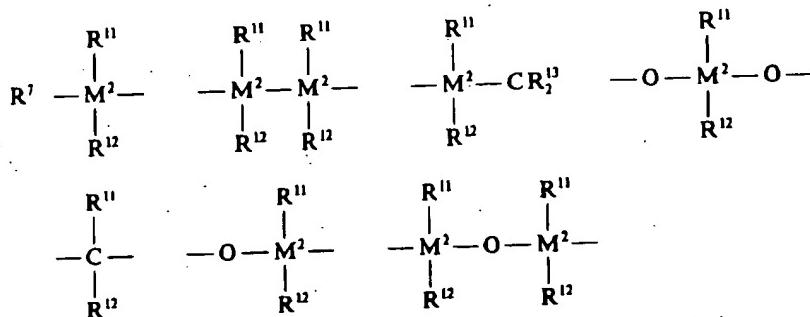
50

55

60

65

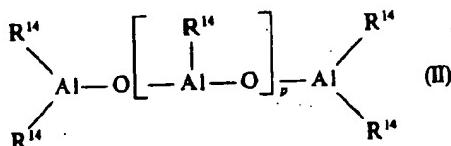
65



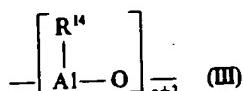
=BR<sup>11</sup>, =AIR<sup>11</sup>, =Ge—, =Sn—, =O—, =S—, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>11</sup>, =CO, =PR<sup>11</sup> oder =P(O)R<sup>11</sup> ist, wobei R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>—C<sub>30</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>—C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist,

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und die für R<sup>11</sup> genannte Bedeutung haben, m und n gleich oder verschieden sind und Null, 1 oder 2 sind, wobei m plus Null, 1 oder 2 ist, und einem Aluminoxan der Formel (II)



für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln (II) und (III) R<sup>14</sup> eine C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkylgruppe bedeutet und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, bedeutet.

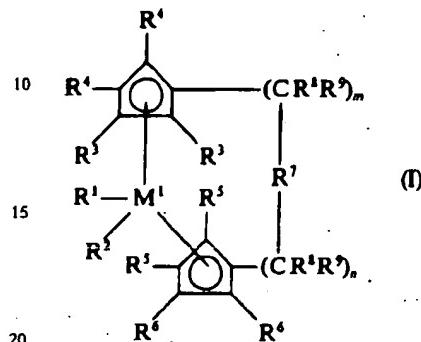
Das erfundungsgemäße Polypropylenwachs besteht zu 80 bis 99,75, vorzugsweise 90 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Propyleneinheiten und zu 0,25 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Einheiten, die sich von Ethylen oder einem Olefin mit mindestens 4 C-Atomen der Formel R<sup>15</sup>—CH=CH—R<sup>16</sup> ableiten. In dieser Formel sind R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen. R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring mit 4 bis 28 C-Atomen bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Penten, 1-Octen, Norbornen, Norbornadien, 6-Penten, C-Hexen oder C-Octen. Bevorzugte Copolymerwachse sind Propylen/Ethylen-, Propylen/1-Hexen-, Propylen/1-Buten- und Propylen/4-Methyl-1-penten-Polymeren.

Copolymerwachse aus drei verschiedenen Monomeren sind bevorzugt Propylen/Ethylen/1-Hexen- und Propylen/Ethylen/1-Buten-Terpolymerwachse.

Das erfundungsgemäße Copolymerwachs besitzt eine Molmasse M<sub>w</sub> von 1000 bis 50 000 g/mol, bevorzugt 8000 bis 45 000 g/mol, eine Polydispersität M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> von 1,8 bis 5,0, bevorzugt 2,0 bis 4,0, eine Viskositätszahl von 2 bis 10 cm<sup>2</sup>/g, bevorzugt 10 bis 50 cm<sup>2</sup>/g, einem Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, bevorzugt 70 bis 140°C, eine bis 60 cm<sup>3</sup>/g, bevorzugt 10 bis 50 cm<sup>3</sup>/g, einem Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, bevorzugt 70 bis 140°C, eine Schmelz-Schmelzenthalpie ΔH kleiner 100 J/g, einen Tropfpunkt von 60 bis 150°C, bevorzugt 80 bis 150°C, eine Schmelz-

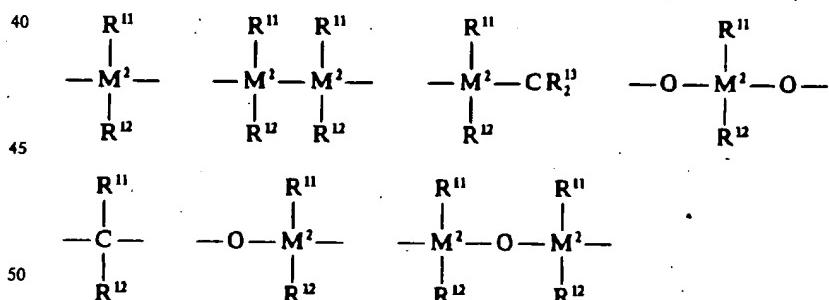
viskosität von 100 bis 20 000 mPa · s, bevorzugt 120 bis 7000 mPa · s bei 170°C und eine regelmäßige Verteilung der Comonomereinheit in der Polymerkette, wobei die mittlere Comonomeren-Blocklänge  $n$  kleiner als 1,25, bevorzugt kleiner als 1,2 ist.

Der für das erfundungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysator besteht aus einem Aluminoxan und einem Metallocen der Formel I.



In Formel I ist  $M^1$  ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Zirkon und Hafnium.

- $R^1$  und  $R^2$  sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1-C_3$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_6-C_8$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_6-C_8$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_2-C_4$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_7-C_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_7-C_{12}$ -Alkylarylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_8-C_{12}$ -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.
- $R^3, R^4, R^5$  und  $R^6$  sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine  $C_1-C_{10}$ - vorzugsweise  $C_1-C_3$ -Alkylgruppen, eine  $C_6-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_6-C_8$ -Arylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1-C_3$ -Alkoxygruppe, einen  $-NR_2^{10}$ ,  $-SR^{10}$ ,  $-OSiR_3^{10}$ ,  $-SiR_3^{10}$ , oder  $-PR_2^{10}$ -Rest, worin  $R^{10}$  eine  $C_1-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1-C_3$ -Alkylgruppe oder  $C_6-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_6-C_8$ -Arylgruppe, oder im Falle Si oder P enthaltender Reste auch ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratatom, ist, oder je zwei benachbarte Reste  $R^3, R^4, R^5$  oder  $R^6$  bilden mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring. Besonders bevorzugte Liganden sind Indenyl, Fluorenyl und Cyclopentadienyl.
- $R^7$  ist



- $=BR^{11}, =AlR^{11}, =Ge-, =Sn-, =O-, =S-, =SO, =SO_2, =NR^{11}, =CO, =PR^{11}$  oder  $=P(O)R^{11}$ , wobei  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{30}$ , vorzugsweise  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, vorzugsweise  $CF_3$ -Gruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_6-C_8$ -Arylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1-C_4$ -Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_2-C_4$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_7-C_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_8-C_{12}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_7-C_{12}$ -Alkylarylgruppe bedeuten, oder  $R^{11}$  und  $R^{12}$  oder  $R^{11}$  und  $R^{13}$  bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

$M^1$  ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

$R^7$  ist vorzugsweise  $=CR^{11}R^{12}$ ,  $=SiR^{11}R^{12}$ ,  $=GeR^{11}R^{12}$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=SO, =PR^{11}$  oder  $=P(O)R^{11}$ .

$R^8$  und  $R^9$  sind gleich oder verschieden und haben die für  $R^{11}$  genannte Bedeutung.

- $m$  und  $n$  sind gleich oder verschieden und bedeuten Null, 1 oder 2, bevorzugt Null oder 1, wobei  $m$  plus  $n$  Null, 1 oder 2, bevorzugt Null oder 1 ist.

Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema hergestellt werden:



für den cyclischen Typ. In diesen Formeln bedeuten  $R^{14}$  eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Isobutyl, insbesondere Methyl, und  $p$  eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 5 bis 40. Die exakte Struktur des Aluminoxans ist jedoch nicht bekannt.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden.

5 Eine Möglichkeit ist die vorsichtige Zugabe von Wasser zu einer verdünnten Lösung eines Aluminiumtrialkyls, indem die Lösung des Aluminiumtrialkyls, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, und das Wasser jeweils in kleinen Portionen in eine vorgelegte größere Menge eines inerten Lösemittels eingetragen werden und zwischendurch das Ende der Gasentwicklung jeweils abgewartet wird.

Bei einem anderen Verfahren wird ein gepulvertes Kupfersulfatpentahydrat in Toluol aufgeschlämmt und in 10 einem Glaskolben unter Inertgas bei etwa  $-20^{\circ}\text{C}$  mit soviel Aluminiumtrialkyl versetzt, daß für je 4 Al-Atome etwa 1 mol  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  zur Verfügung steht. Nach langsamer Hydrolyse unter Alkan-Abspaltung wird die Reaktionsmischung 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur belassen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, damit die Temperatur nicht über  $30^{\circ}\text{C}$  ansteigt. Anschließend wird das im Toluol gelöste Aluminoxan von dem Kupfersulfat abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeengt. Es wird angenommen, daß bei diesem 15 Herstellungsverfahren die niedermolekularen Aluminoxane unter Abspaltung von Aluminiumtrialkyl zu höheren Oligomeren kondensieren.

Weiterhin erhält man Aluminoxane, wenn man bei einer Temperatur von  $-20$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  in einem inerten aliphatischen oder aromatischen Lösemittel, vorzugsweise Heptan oder Toluol, gelöstes Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, mit kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen, vorzugsweise Aluminiumsulfat, 20 zur Reaktion bringt. Dabei beträgt das Volumenverhältnis zwischen Lösemittel und dem verwendeten Aluminiumalkyl 1 : 1 bis 50 : 1 — vorzugsweise 5 : 1 — und die Reaktionszeit, die durch Abspaltung des Alkans kontrolliert werden kann, 1 bis 200 Stunden — vorzugsweise 10 bis 40 Stunden.

Von den kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen werden insbesondere jene verwendet, die einen hohen Gehalt an Kristallwasser aufweisen. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat-Hydrat, vor allem die Verbindungen 25



mit dem besonders hohen Kristallwassergehalt von 16 bzw. 18 mol  $\text{H}_2\text{O}/\text{mol Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

30 Eine weitere Variante zur Herstellung von Aluminoxanen besteht darin, Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, in dem im Polymerisationskessel vorgelegten Suspensionsmittel, vorzugsweise im flüssigen Monomeren, in Heptan oder Toluol, zu lösen und dann die Aluminiumverbindung mit Wasser umzusetzen.

Neben den zuvor geschilderten Verfahren zur Herstellung von Aluminoxanen gibt es weitere, welche brauchbar sind. Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht 35 umgesetztem Aluminiumtrialkyl, das in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das 40 Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff.

Bevorzugt wird Toluol verwendet. Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in 45 einer Menge von  $10^{-4}$  — 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise 0 bis  $70^{\circ}\text{C}$ .

Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich 50 oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von  $-60$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise 0 bis  $80^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt. Polymerisiert werden Propylen und als Comonomer mindestens ein Vertreter der Gruppe, die aus Ethylen und Olefinen mit mindestens 4 C-Atomen der Formel  $R^{15}-\text{CH}=\text{CH}-R^{16}$  besteht. In dieser Formel haben  $R^{15}$  und  $R^{16}$  die schon genannte Bedeutung. Eingesetzt werden 70 bis 99,9, vorzugsweise 80 bis 99,7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, Propylen und 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, von mindestens einem Comonomer.

55 Als Molmassenregler wird Wasserstoff zugegeben, wobei der Wasserstoffpartialdruck im Bereich von 0,05 bis 50 bar, vorzugsweise 0,1 bis 25 bar, insbesondere 0,2 bis 10 bar liegt. Das Molverhältnis der Olefine zu Wasserstoff beträgt 3 bis 3000, vorzugsweise 6 bis 1500, insbesondere 15 bis 300.

Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 120 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

60 Dabei wird die Metallocenverbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von  $10^{-3}$  bis  $10^{-7}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  mol Übergangsmetall pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von  $10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  mol, vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mol pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

65 Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfaktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert. Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert. Wird nur ein Monomer als Suspensionsmittel verwendet, so wird das Comonomere, beziehungsweise werden die Comonomeren gasförmig oder flüssig zudosiert. Des weiteren ist es möglich, in einer Mischung verschiedener Monomeren als Suspensionsmittel zu polymerisieren; ein weiteres Monomeres kann dann flüssig oder gasförmig zudosiert werden.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfundungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Durch das erfundungsgemäße Verfahren werden chemisch hoch einheitliche Copolymerwachse herstellbar.

Generell sind die Kettenenden aus gesättigten Kohlenwasserstoffgruppen aufgebaut. Die Polydispersität  $M_w/M_n$  ist mit typischen Werten von 2,0–3,0 extrem eng. Das Comonomer beziehungsweise die Comonomeren werden nahezu ausschließlich einzeln zwischen Polypropylenblöcke eingebaut, was zu einer optimalen Reduktion der Kristallinität und Härte der Copolymerwachse führt. Damit verbunden ist eine Senkung von Schmelzpunkt und Kristallisationspunkt. Entsprechend dem Verfahren können diese Parameter und darüber hinaus die Schmelzviskosität durch Variation der Wasserstoffmenge und durch Variation der Comonomeren über einen weiten Bereich exakt gesteuert werden. Mit dem erfundungsgemäßen Verfahren können darüber hinaus auch farblose, hochtransparente Wachse hergestellt werden. Die erfundungsgemäß herstellbaren Polymerpulver bestehen aus nichtklebenden kompakten kugelförmigen Teilchen mit enger Korngrößenverteilung und hoher Schüttdichte. Das Wachspulver zeichnet sich durch eine sehr gute Rieselfähigkeit aus und lässt sich somit optimal handhaben.

Die Katalysatoraktivitäten sind sehr hoch, was bei hohen Raum-Zeit-Ausbeuten niedrige Katalysatorrestgehalte im Polymeren bedeutet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten:

VZ	=	Viskositätszahl in cm <sup>3</sup> /g	
$M_w$	=	Molmassengewichtsmittel	
$M_n$	=	Molmassenzahlenmittel	
$M_w/M_n$	=	Polydispersität	ermittelt durch Gelpermeationschromatographie (Zahlenangaben in g/mol)
SV	=	Schmelzviskosität, ermittelt mittels Rotationsviskosimeter bei 170°C	
SD	=	Schüttdichte des Polymerpulvers in g/dm <sup>3</sup>	
$\eta_{PP}$	=	mittlere Blocklänge Polypropylen	
$\eta_{PE}$	=	mittlere Blocklänge Polyethylen	
$\eta_{PH}$	=	mittlere Blocklänge Polyhexen	
$\eta_{PB}$	=	mittlere Blocklänge Polybuten	
$\eta_{PM}$	=	mittlere Blocklänge Poly-4-methyl-1-penten	

(Die Blocklängen wurden mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestimmt.)

Schmelzpunkte, Kristallisationspunkte, deren Halbwertsbreiten, die Schmelz- und Kristallisationsenthalpien sowie die Glastemperaturen ( $T_g$ ) wurden durch DSC-Messungen (20°C/min Aufheiz-/Abkühlgeschwindigkeit) bestimmt.

#### Beispiele 1–16

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 40 Ndm<sup>3</sup> (entsprechend 2,5 bar) Wasserstoff sowie mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen gefüllt. Dann wurden 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylaluminoxan  $n = 20$ ) sowie 25 Gew.-% der gewünschten Gesamtmenge an Ethylen (Mengen siehe Tabelle 1) zugegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt.

Parallel dazu wurde die aus Tabelle 1 ersichtliche Menge des Zirkonocens Dimethylsilylbisindenylzirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminoxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 15minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die orangefarbene Lösung wurde dann in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf die in Tabelle 1 ersichtliche Polymerisationstemperatur gebracht und durch entsprechende Kühlung während der Polymerisationszeit (Tabelle 1) bei dieser Temperatur gehalten. Die restliche Ethylenmenge wurde gleichmäßig während der Polymerisationszeit zudosiert.

Produktmengen, Metallocenaktivitäten sowie der Ethylengehalt der hergestellten Polymeren sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Die Produkteigenschaften sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

#### Beispiele 17–19

Es wurde analog zu den Beispielen 1–16 verfahren, jedoch wurde die als Molmassenregler verwendete Wasserstoffmenge variiert. Statt 40 Ndm<sup>3</sup> wurden die in Tabelle 3 angegebenen Mengen eindosiert. Die Bedingungen der Polymerisation sind der Tabelle 3, die Produkteigenschaften der Tabelle 4 zu entnehmen.

#### Beispiele 20–24

Es wurde analog zu den Beispielen 1–16 verfahren, jedoch wurde an Stelle von Dimethylsilylbisindenylzir-

kondichlorid die Metallocene Ethylenbisindenylzirkondichlorid (Beispiel 20), Diphenylsilylbisindenylzirkondichlorid (Beispiel 21), Dimethylgermylbisindenylzirkondichlorid (Beispiel 22), Ethylenbisindenylhafniumdichlorid (Beispiel 23) und (Vinyl)(Phenyl)silylbisindenylzirkondichlorid (Beispiel 24) verwendet. Die Bedingungen der Polymerisation sind der Tabelle 5, die Produkteigenschaften der Tabelle 6 zu entnehmen.

5

### Beispiele 25–27

Es wurde analog zu den Beispielen 1–16 verfahren, jedoch wurde an Stelle des Comonomeren Ethylen die Comonomeren 1-Hexen (Beispiel 25), 1-Buten (Beispiel 26) und 4-Methyl-1-penten (Beispiel 27) verwendet. Die Bedingungen der Polymerisation sind der Tabelle 7, die Produkteigenschaften der Tabelle 8 zu entnehmen.

10

### Beispiel 28

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylaluminoxans  $n=20$ ) zugegeben und der Ansatz 15 Minuten gerührt.

Parallel dazu wurden 8,5 mg (0,019 mmol) Dimethylsilylbisindenylzirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminoxanlösung (20 mmol Al) gelöst. Nach 15 Minuten wurde die orangefarbene Lösung in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf 50°C gebracht und danach wurden kontinuierlich 85 g Ethylen während der 60minütigen Polymerisationszeit zudosiert. Es wurden 1,1 kg Polymerpulver entsprechend einer Metallocenaktivität von 129,4 kg Polymer/g Kat x h erhalten. Der Ethyleneneinbau betrug 7,1 Gew.-%. Blocklänge:  $n_{PP}=9,2$ ,  $n_{PE}=1,05$ ,  $VZ=39 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $M_w=24\,750$ ,  $M_n=9850$ ,  $M_w/M_n=2,5$ ;  $SD=330 \text{ g/dm}^3$ ;  $SV=1350 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ; Tropfpunkt 128°C; Schmelzpunkt 108°C, Kristallisationspunkt 69°C, Glastemperatur –24°C, Schmelzenthalpie 52,9 J/g, Kristallisationsenthalpie –40,1 J/g.

25

### Vergleichsbeispiel A

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 40 Ndm<sup>3</sup> (entsprechend 2,5 bar) Wasserstoff, mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen und mit 140 g Ethylen befüllt. Dann wurden 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Aluminoxans  $n=20$ ) zugegeben und der Ansatz 15 Minuten gerührt.

Parallel dazu wurden 8,5 mg (0,019 mmol) Dimethylsilylbisindenylzirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminoxanlösung (20 mmol Al) gelöst. Nach 15 Minuten wurde die orangefarbene Lösung in den Kessel gegeben. Polymerisiert wurde 60 Minuten bei 50°C, 2,0 kg Polymerpulver wurden erhalten, entsprechend einer Metallocenaktivität von 235,3 kg Polymer/g Kat x h. Der Ethyleneneinbau betrug 6,8 Gew.-%.  $VZ=38 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $M_w=24\,950$ ,  $M_n=10\,150$ ,  $M_w/M_n=2,5$ ;  $SD=310 \text{ g/dm}^3$ ;  $SV=1220 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ; Tropfpunkt 141°C; Schmelzpunkt 128°C, Kristallisationspunkt 91°C, Glastemperatur –32°C, Schmelzenthalpie 63,5 J/g, Kristallisationsenthalpie –50,7 J/g.

Die Vorlage der gesamten Comonomermengen führt zu einem deutlich anderen Produkt, als dem, das erhalten wird durch Vorlage von 25% der Gesamtmonomermengen und kontinuierlicher Zudosierung der restlichen Comonomermengen während der Polymerisation (Beispiele 8 und 9) oder erhalten wird durch ausschließliche Zudosierung des Comonomeren während der Polymerisation (Beispiel 28). Tropfpunkt, Schmelzpunkt, Kristallisationspunkt, Schmelzenthalpie sowie Kristallisationsenthalpie liegen deutlich höher.

Laut <sup>13</sup>C-NMR wird ein Produkt mit größerer mittlerer Blocklänge  $n_{PE}$  erhalten.

45

### Beispiel 29

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 40 Ndm<sup>3</sup> (entsprechend 2,5 bar) Wasserstoff, mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen, mit 300 g (1)-Hexen und 17,5 g Ethylen befüllt. Dann wurden 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad  $n=20$ ) zugegeben und der Ansatz 15 Minuten gerührt.

Parallel dazu wurden 8,5 mg (0,019 mmol) Dimethylsilylbisindenylzirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminoxanlösung (20 mmol Al) gelöst. Nach 15 Minuten wurde die orangefarbene Lösung in den Kessel gegeben. Polymerisiert wurde 60 Minuten bei 60°C, während 52,5 g Ethylen kontinuierlich zudosiert wurden. Es wurden 2,1 kg Polymerpulver, entsprechend einer Metallocenaktivität von 247,0 kg Polymer/g Kat x h, erhalten. Das Polymere enthielt 2,6 Gew.-% Hexeneinheiten, 2,5 Gew.-% Ethyleneinheiten und 94,9 Gew.-% Propyleneinheiten. Mittlere Blocklängen der Copolymeren  $n_{PH}=1,0$ ,  $n_{PE}=1,02$ ,  $VZ=29,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $M_w=17\,400$ ,  $M_n=8050$ ,  $M_w/M_n=2,2$ ;  $SD=410 \text{ g/dm}^3$ ,  $SV=760 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ; Tropfpunkt 118°C; Schmelzpunkt 106°C, Kristallisationspunkt 68°C, Schmelzenthalpie 70,4 J/g, Kristallisationsenthalpie –52,6 J/g, Glastemperatur –22°C.

60

### Beispiel 30

Es wurde verfahren wie in Beispiel 29, statt 300 g (1)-Hexen wurden jedoch 500 g (1)-Buten vorgelegt. Es wurden 1,92 kg Polymerpulver, entsprechend einer Metallocenaktivität von 225,9 kg Polymer/g Kat x h, erhalten. Das Polymere enthielt 4,1 Gew.-% Buteneinheiten, 2,9 Gew.-% Ethyleneinheiten und 93,0 Gew.-% Propyleneinheiten. Die mittleren Blocklängen der Copolymeren betragen  $n_{PB}=1,04$  und  $n_{PE}=1,09$ .  $VZ=30 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $M_w=19\,100$ ,  $M_n=9100$ ,  $M_w/M_n=2,1$ ;  $SD=370 \text{ g/dm}^3$ ,  $SV=760 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ; Tropfpunkt 120°C, Schmelzpunkt 110°C, Kristallisationspunkt 70°C, Schmelzenthalpie 76,1 J/g, Kristallisationsenthalpie –62,0 J/g, Glastemperatur

tur -21°C.

Tabelle 1

## Beispiele 1 – 16 (Polymerisationsdaten)

Bei- spiel	Ethylen gesamt [g]	Zirkonocen mg (mmol)	Polymeri- sations- temperatur [°C]	Polymeri- sations- zeit [Minuten]	Produkt- menge [kg]	Metallocen- aktivität [kg Polymer/ g Kat x h]	Gehalt Comonomer- einheiten [Gew.-%]
1	12	12,0 (0,027)	60	60	2,25	187,5	0,5
2	26	15,5 (0,035)	60	45	2,95	253,8	0,7
3	45	11,8 (0,026)	60	50	2,16	219,7	2,0
4	70	6,9 (0,015)	60	60	2,82	408,7	2,4
5	80	8,6 (0,019)	60	60	2,88	334,9	2,6
6	100	8,1 (0,018)	60	60	1,73	213,6	5,6
7	110	13,4 (0,030)	60	60	2,30	171,6	4,6
8	150	7,8 (0,017)	60	75	1,97	202,1	7,3
9	160	6,8 (0,015)	60	75	2,32	272,9	6,5
10	200	6,8 (0,015)	60	60	1,61	236,8	12,0
11	300	7,8 (0,017)	60	60	1,90	243,6	15,1
12	40	11,6 (0,026)	50	60	2,21	190,5	1,7
13	80	12,1 (0,027)	50	30	1,45	239,7	5,5
14	100	11,3 (0,025)	50	60	1,60	141,6	6,2
15	125	14,1 (0,031)	50	57	1,85	131,2	6,5
16	140	8,4 (0,019)	50	60	1,50	178,6	8,8

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2  
Beispiel 1–16 (Produkteigenschaften)

Bspiel	$VZ$ [cm <sup>3</sup> /g]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$	SD [g/dm <sup>3</sup> ]	$SV$ [kPa · s]	Tropf- punkt [°C]	mittlere Blocklänge $\bar{n}_{PP}$	Schmelz- punkt $\bar{n}_PE$ [°C]	Kristalli- sations- punkt [°C]	Glas- tempe- ratur [°C]	Schmelz- enthalpie [J/g]	Kristalli- sations- enthalpie [J/g]
1	22	12 500	5 850	2,1	420	300	146	130	1,0	137	100	98,5	-90,0
2	21	12 300	5 670	2,2	415	300	143	90	1,0	135	98	93,2	-91,7
3	25	13 900	6 590	2,1	525	500	134	28,7	1,01	124	86	84,4	-74,6
4	26	15 350	7 200	2,1	490	580	133	25,5	1,02	122	82	-18	-73,6
5	25	14 750	6 700	2,2	460	450	130	25,0	1,02	121	81	-18	-85,4
6	30	18 700	7 360	2,5	325	800	120	11,8	1,04	108	70	-20	-72,9
7	29	17 750	8 050	2,2	420	740	120	14,5	1,02	108	69	-20	-53,3
8	36	22 600	8 670	2,6	420	1640	118	9,4	1,10	93	56	-25	-60,1
9	34	21 200	9 800	2,2	470	1150	118	9,9	1,03	98	57	-23	-38,5
10	45	31 750	15 120	2,1	460	3450	101	4,9	1,05	88	46	-26	-45,8
11	51	43 250	18 800	2,3	450	5820	94	3,6	1,08	81	43	-30	-29,1
12	29	18 350	7 470	2,4	325	700	140	39,0	1,03	131	96	-9	-82,8
13	35	21 600	8 960	2,4	370	1450	125	11,6	1,02	104	64	-19	-19,1
14	38	22 850	10 000	2,3	440	1570	128	10,5	1,02	100	60	-21	-49,0
15	38	22 100	8 740	2,5	400	1930	129	10,0	1,03	99	58	-21	-46,3
16	42	26 100	12 150	2,1	300	2800	118	7,3	1,02	86	48	-25	-34,3

Tabelle 3  
Beispiele 17-19 (Polymerisationsdaten)

Beispiel	Wasserstoffmenge [Ndm <sup>3</sup> ]	Comonomer [bar]	mg (mmol) Zirkonocen	Polymerisations- temperatur [°C]	Polymerisati- onszeit [Minuten]	Produkt- menge [kg]	Metallocen- aktivität [kg Polymer/ g Kataly.]	Gehalt Comonomer- einheiten [Gew.-%]
17	8	0,5	80 g Ethylen	9,5 (0,021)	60	60	3,57	375,8 2,1
18	16	1	80 g Ethylen	11,2 (0,025)	60	45	3,69	439,3 2,1
19	80	5	140 g Ethylen	6,5 (0,015)	60	60	2,80	430,8 4,8

Tabelle 4  
Beispiele 17-19 (Produkteigenschaften)

Beispiel	$\eta_Z$ [cm <sup>3</sup> /g]	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$	$SD$ [g/dm <sup>3</sup> ]	$SV$ [mPa · s]	Tropf- punkt [°C]	mittlere Blocklänge $\bar{n}_{PP}$	Schmelz- punkt $\bar{n}_{PE}$	Kristalli- sations- punkt [°C]	Glas- tempe- ratur [°C]	Schmelz- enthalpie [J/g]	Kristalli- sations- enthalpie [J/g]	
17	48,1	34 750	15 050	2,3	510	4590	133	29,6	1,01	121	86	-14	79,2 -68,4
18	37,0	23 850	9 930	2,4	500	1820	132	32,1	1,03	123	79	-15	82,3 -71,2
19	24,2	12 600	5 930	2,1	480	420	123	13,2	1,05	109	71	-21	74,9 -58,2

Tabelle 5  
Beispiele 20–24 (Polymerisationsdaten)

Beispiel	mg (nmol) Metallocenverbundung	g Comonomer	Polymerisations-temperatur [°C]	Polymerisationszeit [Minuten]	Produktmenge [kg]	Metallocenaktivität [kg Polymer/g Katal.]	Gehalt Comonomereinheiten [Gew.-%]
20	8,3 (0,020) Ethylenbisindenylzirkondichlorid	100 g Ethylen	60	60	2,48	298,8	3,7
21	25,6 (0,045) Diphenylsilylisisindenylzirkondichlorid	110 g Ethylen	60	60	2,06	80,5	5,1
22	8,1 (0,016) Dimethylgermylisisindenylzirkondichlorid	90 g Ethylen	53	3,02	422,1	2,9	
23	36,9 (0,073) Ethylenbisindenylhafniumdichlorid	110 g Ethylen	240	2,35	15,9	4,4	
24	24,0 (0,046) (Vinyl)-silyl(isindenylzirkondichlorid)	110 g Ethylen	60	2,33	97,1	4,4	

Tabelle 6  
Beispiele 20–24 (Produkteigenschaften)

Beispiel	$\eta_{Z}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	$SD$ [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	$SV$ [ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ]	Tropfpunkt [°C]	mittlere Blocklänge $\bar{n}_{PP}$	Schmelzpunkt [°C] $\bar{n}_{PE}$	Kristallisationspunkt [°C]	Glastemperatur [°C]	Schmelzenthalpie [J/g]	Kristallisationsenthalpie [J/g]
20	19,1	10 950	5065	2,2	460	220	124	17,2	1,02	109	73	-22
21	29,2	18 650	8550	2,2	470	860	116	12,5	1,02	103	63	-22
22	22,4	13 350	6600	2,0	490	350	133	20,7	1,04	119	81	-20
23	19,1	10 750	3640	3,0	450	200	123	14,3	1,03	120	84	-30
24	29,3	16 900	7350	2,3	460	740	124	15,6	1,02	107	68	-24

Tabelle 7  
Beispiele 25-27 (Polymerisationsdaten)

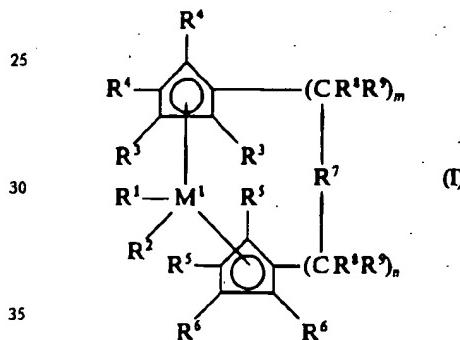
Beispiel	g Comonomer	mg (mmol) Zirkonocen	Polymeri- sations- temperatur [°C]	Polymeri- sations- zeit [Minuten]	Produkt- menge [kg]	Metallocen- aktivität [kg Polymer/ g Katalyse]	Gehalt Comonomer- einheiten [Gew.-%]
25	200 g 1-Hexen	8,3 (0,019)	60	60	1,32	159,0	2,0
26	1000 g 1-Buten	8,2 (0,018)	60	90	1,61	130,9	10,4
27	500 g 4-Methyl-1-penten	9,0 (0,020)	60	60	1,37	152,2	3,6

Tabelle 8  
Beispiele 25-27 (Produkteigenschaften)

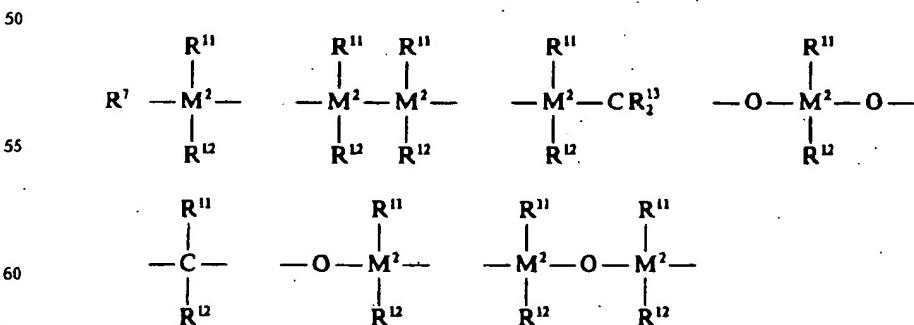
Beispiel	$M_w/M_n$	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	SD [g/mol]	SY [mPa · s]	Tropf- punkt [°C]	mittlere Blocklänge $\bar{n}_{PP}$	Kristalli- sations- punkt $\bar{n}_{PH}$	Schmelz- punkt $\bar{n}_{PB}$	Kristalli- sations- punkt $\bar{n}_{MP}$	Schmelz- enthalpic [J/g]	Kristalli- sations- enthalpic [J/g]
25	20	10200	4800	2,1	380	100	1,0	-	-	127	90	91,4
26	18	9870	4700	2,1	390	11,5	-	1,10	-	115	80	85,1
27	17	7650	3900	2,0	400	53,5	-	-	1,05	115	76	79,5

## Patentansprüche

1. Polypropylenwachs, bestehend aus 80 bis 99,75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, Propyleneinheiten und 0,25 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Einheiten, die sich von Ethylen oder einem Olefin mit mindestens 4 C-Atomen der Formel  $R^{15}-CH=CH-R^{16}$  ableiten, worin  $R^{15}$  und  $R^{16}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen bedeuten oder  $R^{15}$  und  $R^{16}$  mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring mit 4 bis 28 C-Atomen bilden, mit einer Molmasse  $M_w$  von 1000 bis 50 000 g/mol, einer Polydispersität  $M_w/M_n$  von 1,8 bis 5,0, einer Viskositätszahl von 2 bis 60 cm<sup>3</sup>/g, einem Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, einer Schmelzenthalpie  $\Delta H$  kleiner 100 J/g, einem Tropfpunkt von 60 bis 160°C, einer Schmelzviskosität bei 170°C von 100 bis 20 000 mPa · s und einer regelmäßigen Verteilung der Comonomereinheiten in der Polymerkette, wobei die mittlere Blocklänge  $n$  kleiner als 1,25 ist.
2. Verfahren zur Herstellung des Polypropylenwachses gemäß Anspruch 1 durch Polymerisation von 70 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, Propylen und 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines Vertreters der Gruppe Ethylen und Olefine mit mindestens 4 C-Atomen der Formel  $R^{15}-CH=CH-R^{16}$ , worin  $R^{15}$  und  $R^{16}$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von -60°C bis 100°C, bei einem Druck von 0,5 bis 120 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart von Wasserstoff als Molmassenregler und eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen und einem Aluminoxan besteht, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoffpartialdruck 0,05 bis 50 bar und das Molverhältnis Olefin zu Wasserstoff 3 bis 3000 : 1 beträgt und daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I

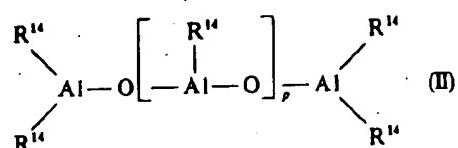


ist, worin  
 $M^1$  ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,  
 $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_1-C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Alkylarylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,  
 $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, einen  $-NR_2^{10}$ ,  $-SR^{10}$ ,  $-OSiR_3^{10}$ ,  $SiR_3^{10}$  oder  $PR_2^{10}$ -Rest bedeuten, worin  $R^{10}$  eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe oder im Falle von Si oder P enthaltender Reste auch ein Halogenatom ist, oder je zwei benachbarte Reste  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  oder  $R^6$  mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden,

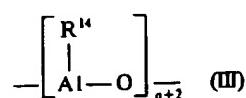


$=BR^{11}$ ,  $=AIR^{11}$ ,  $=Ge-$ ,  $=Sn-$ ,  $=O-$ ,  $=S-$ ,  $=SO$ ,  $=SO_2$ ,  $=NR^{11}$ ,  $=CO$ ,  $=PR^{11}$  oder  $=P(O)R^{11}$  ist, wobei  
 $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{30}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -Arylal-

kenylgruppe, eine C<sub>7</sub>—C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,  
M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist,  
R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und die für R<sup>11</sup> genannte Bedeutung haben,  
m und n gleich oder verschieden sind und Null, 1 oder 2 sind, wobei m plus Null, 1 oder 2 ist,  
und einem Aluminoxan der Formel (II)



für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln (II) und (III) R<sup>14</sup> eine C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkylgruppe bedeutet und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, bedeutet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**— Leerseite —**